

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 C08L 101/00, 33/12, C08F 220/28, 2/38, 4/34	A1	(11) 国際公開番号 WO00/64983 (43) 国際公開日 2000年11月2日(02.11.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP00/02435 (22) 国際出願日 2000年4月14日(14.04.00) (30) 優先権データ 特願平11/116791 1999年4月23日(23.04.99) JP 特願平11/134924 1999年5月14日(14.05.99) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 鐘淵化学工業株式会社(KANEKA CORPORATION)[JP/JP] 〒530-8288 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 Osaka, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 砂川武宣(SUNAGAWA, Takenobu)[JP/JP] 〒676-0812 兵庫県高砂市中筋2丁目10-9 Hyogo, (JP) 西村理一(NISHIMURA, Riichi)[JP/JP] テキサス州ヒューストン スイート200 ノースポイントドライブ2 Texas, (US) 森 稔幸(MORI, Toshiyuki)[JP/JP] 〒673-0844 兵庫県明石市東野町1982-2-512 Hyogo, (JP) 高木 彰(TAKAKI, Akira)[JP/JP] 〒657-0025 兵庫県神戸市灘区高徳町1-2-13-202 Hyogo, (JP)		(74) 代理人 朝日奈宗太, 外(ASAHINA, Sohta et al.) 〒540-0012 大阪府大阪市中央区谷町二丁目2番22号 NSビル Osaka, (JP) (81) 指定国 AU, BR, CA, CN, JP, KR, MX, SG, US, 欧州特許 (BE, DE, ES, FR, GB, IT, NL) 添付公開書類 国際調査報告書 <i>Inventors!</i>
(54) Title: PROCESSING AID FOR THERMOPLASTIC RESIN AND THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION CONTAINING THE SAME (54) 発明の名称 熱可塑性樹脂用加工性改良剤およびそれを含む熱可塑性樹脂組成物 (57) Abstract A processing aid for thermoplastic resins which is a resin having a weight-average molecular weight of 10,000 to 300,000 and obtained by using a mercaptan having an alkyl ester group in which the alkyl group has 4 to 20 carbon atoms as a chain transfer agent and/or an organic peroxide having a tert-butylperoxy group as a polymerization initiator to polymerize an alkyl (meth)acrylate optionally with other vinyl monomer(s) copolymerizable therewith. <i>10220 001</i> 		

(57)要約

連鎖移動剤としてアルキル基の炭素数が4～20個のアルキルエステル基を有するメルカプタン、および／または重合開始剤としてターシャリーブチルパーオキシ基を有する有機過酸化物を用い、アルキル（メタ）アクリレート、またはアルキル（メタ）アクリレートとこれと共重合可能なほかのビニルモノマーを重合することにより得られる重量平均分子量1万～30万の樹脂を、熱可塑性樹脂用加工性改良剤として使用する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグア・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	MA	モロッコ	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	GW	ギニア・ビサウ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TZ	タンザニア
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	US	米国
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	MZ	モザンビーク	VN	ヴェトナム
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラヴィア
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノールウェー	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド		
CZ	チェッコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

明 細 書

熱可塑性樹脂用加工性改良剤およびそれを 含む熱可塑性樹脂組成物

技術分野

本発明は、カレンダー成形、ブロー成形、押出成形、インジェクション成形などにおける熱可塑性樹脂用加工性改良剤、およびそれを含む加工性の良好な、とくに高温金属面との剥離性が良好な熱可塑性樹脂組成物に関するものである。

背景技術

熱可塑性樹脂、とくに塩化ビニル系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリスチレン、ポリカーボネート、メタクリル樹脂、ABS樹脂などは、物理的性質、経済性および利用性に優れたポリマーであり、種々の分野で広く利用されている。しかし、熔融粘度が高くて流動性が低く、かつ熱分解しやすいため、成形加工領域が狭いばかりでなく、高温加工において装置の金属表面に固着する傾向を生じるという種々の加工上の問題がある。

これまでに、前記加工上の問題を克服するための多くの技術が知られている。

塩化ビニル系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリスチレン、ポリカーボネート、メタクリル樹脂、ABS樹脂などの有用性は、加工に先立って滑剤、安定剤、着色剤、充填剤、顔料、架橋剤、粘着剤、

可塑剤、加工性改良剤、衝撃変性剤および熱変形温度改良剤のような変性剤を物理的に混合することにより向上させることができることである。

また、塩化ビニル系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリスチレン、ポリカーボネート、メタクリル樹脂、ABS樹脂などの成形加工性を向上させることを目的として、従来からこれらの樹脂と相溶性を有する共重合体のいくつかが、加工性改良剤として検討されてきた。

たとえば、塩化ビニル系樹脂にメチルメタクリレートとスチレンの共重合体を加える方法（特公昭32-4140号公報）、スチレンとアクリロニトリル共重合体を加える方法（特公昭29-5246号公報）、メチルメタクリレートを主成分とする共重合体を加える方法（特公昭40-5311号公報）、スチレンとアルキルアクリレート共重合体を加える方法（特公昭37-13846号公報）などがある。これらの方法では、いずれも塩化ビニル系樹脂の熔融速度を速め、高温での引張伸度が増大するなどの2次加工性が改良されるが、成形機金属面への粘着性を低下させるという効果は全く認められていない。

また、この成形機金属面への粘着性を低下させることを目的として、塩化ビニル系樹脂にスチレンとアルキル（メタ）アクリレートおよびエステル結合のほかに酸素原子を有する（メタ）アクリレートの共重合体を加える方法（特公昭58-56536号公報）が検討されている。粘着性に対する改良効果は認められているが、必ずしも市場の要求を十分に満たすものではない。

発明の開示

そこで、前記のような実状に基づき、特定組成および特定量のモノマーを、特定の連鎖移動剤を用いて重合させたものを加工性改良剤として用いることにより、前記課題が解決されることを見出し、本発明を完成させるにいたった。また、特定組成および特定量のモノマーを、特定の重合開始剤を用いて重合させたものを加工性改良剤として用いることにより、前記課題が解決されることを見出し、本発明を完成させるにいたった。

すなわち、本発明は、連鎖移動剤としてアルキル基の炭素数が4～20個のアルキルエステル基を有するメルカプタン、および／または重合開始剤としてターシャリーブチルパーオキシ基を有する有機過酸化物を用い、アルキル（メタ）アクリレート、またはアルキル（メタ）アクリレートとこれと共重合可能なほかのビニルモノマーを重合することにより得られる重量平均分子量1万～30万の熱可塑性樹脂用加工性改良剤に関する。

発明を実施するための最良の形態

本発明の特徴は、連鎖移動剤としてアルキル基の炭素数が4～20個であるアルキルエステル基を有するメルカプタン、および／または重合開始剤としてターシャリーブチルパーオキシ基を有する有機過酸化物を用い、アルキル（メタ）アクリレート、またはアルキル（メタ）アクリレートとこれと共重合可能なほかのビニルモノマーからなるモノマー混合物を重合することにより得られる重量平均分子量1万～30万の共重合体を熱可塑性樹脂用加工性改良剤として用いることにある。また、エステル

結合のほかに酸素原子を有する（メタ）アクリレート、ほかのアルキルアクリレート、これらと共重合可能なほかのビニルモノマー、アルキル基の炭素数が4～20個であるアルキルエステル基を有するメルカプタンからなる混合物を、重合開始剤としてターシャリーブチルパーオキシ基を有する有機過酸化物を使用して重合させた共重合体を、熱可塑性樹脂用加工性改良剤として用いることにある。

前記共重合体を加工性改良剤として用いることにより、好ましくは、熱可塑性樹脂100重量部に対し0.1～20重量部という少量の添加で、熱可塑性樹脂組成物が本来有するすぐれた物理的、化学的特性を損なうことなく、加工性を向上させることができる。とくに高温金属面への粘着防止効果を飛躍的に向上させるなど、前記加工性改良剤の添加によって期待される効果を顕著に発現させることができる。

本発明の加工性改良剤は、前記モノマー混合物を乳化重合して得られる共重合体からなり、熱可塑性樹脂の物理的、化学的特性を低下させることなく、すぐれた加工性、とくに高温金属面からの剥離性などの特性を与えるものである。

前記モノマー混合物は、エステル結合のほかに酸素原子を有する（メタ）アクリレート0.1～10重量%、好ましくは0.5～5重量%と、さらに好ましくは0.5～2重量%と、ほかのアルキルアクリレート10～99.9重量%、好ましくは10～59.5重量%と、さらに好ましくは10～39.5重量%と、さらに、これらと共重合可能なほかのビニルモノマー0～89.9重量%、好ましくは40～89.5重量%、

さらに好ましくは60～89.5重量%とからなる混合物である。

エステル結合のほかに酸素原子を有する（メタ）アクリレートの実例としては、たとえばグリシジルアクリレートなどのエポキシ基含有アクリレート、グリシジルメタクリレートなどのエポキシ基含有メタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレートなどのヒドロキシ基含有アクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートなどのヒドロキシ基含有メタクリレート、メトキシエチルアクリレート、エトキシエチルアクリレートなどのアルコキシ基含有アクリレート、メトキシエチルメタクリレート、エトキシエチルメタクリレートなどのアルコキシ基含有メタクリレートなどがあげられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。当該（メタ）アクリレートは、高温金属面からの優れた剥離性を発現するために、0.1～10重量%含まれることが好ましい。この範囲未満またはこの範囲をこえる場合には、剥離効果はあまり期待できない。

ほかのアルキルアクリレートとしては、炭素数1～20のアルキル基を有するアルキルアクリレートが好ましい。具体例としては、たとえば2-エチルヘキシルアクリレート、ブチルアクリレート、エチルアクリレートなどのアルキル基の炭素数3～8のものがあげられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらは、高温金属面からの優れた剥離性を発現するために10～99.9重量%含まれることが好ましい。こ

の範囲未満またはこの範囲をこえる場合には、剥離効果はあまり期待できない。

エステル結合のほかに酸素原子を有する少量の(メタ)アクリレートおよびほかのアルキルアクリレートと共重合可能なほかのビニルモノマーの具体例としては、たとえばメチルメタクリレートやブチルメタクリレートなどのアルキルメタクリレート、スチレンや α -メチルスチレン、クロロスチレンなどの芳香族ビニル、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどがあげられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらは、高温金属面からの優れた剥離性を発現するために0~89.9重量%含まれることが好ましい。この範囲未満またはこの範囲をこえる場合には、剥離効果はあまり期待できない。

連鎖移動剤にはとくに限定はなく、必要に応じてターシャリドデシルメルカプタン、ノルマルドデシルメルカプタン、ターシャリーデシルメルカプタン、ノルマルデシルメルカプタンなど一般的に用いられる連鎖移動剤を用いることができる。好ましい連鎖移動剤の量は、全モノマー100重量部に対して0.5~3重量部である。

とくに、好ましい連鎖移動剤は、アルキル基の炭素数が4~20個であるアルキルエステル基を有するメルカプタンである。たとえば、ターシャリーブチルチオグリコレート、2-エチルヘキシルチオグリコレート、2-エチルヘキシル- β -メルカプトプロピオネート、トリデシルメルカプトプロピオネートなどがあげられる。これらは、単独あるいは2種以上同時に用いることができる。これらは、高温金属面からの優れた剥離効果を発現する

ために、全モノマー100重量部に対して0.5~3重量部含まれることが好ましい。

前記モノマー混合物からなる共重合体の重量平均分子量は、高温金属面からの剥離性を向上させる点で、およそ1万~30万とすることが好ましい。

重合開始剤にはとくに限定はないが、ターシャリーブチルパーオキシ基を有する有機過酸化物が好ましい。

ターシャリーブチルパーオキシ基を有する有機過酸化物としては、ターシャリーブチルハイドロパーオキシサイド、ジターシャリーブチルパーオキシサイド、ターシャリーブチル- α -クミルパーオキシサイド、ターシャリーブチルイソプロピルカーボネート、ターシャリーブチルパーオキシアセテート、ターシャリーブチルパーオキシイソブチレート、ターシャリーブチルパーオキシオクトエート、ターシャリーブチルパーオキシラウレート、ターシャリーブチルパーオキシピバレート、ターシャリーブチルパーオキシネオデカノエート、ターシャリーブチルパーオキシベンゾエートがあげられる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上組み合わせて用いてもよい。これらは、高温金属面からの優れた剥離効果を発現するために、全モノマー100重量部に対して0.1~5重量部含まれることが好ましく、より好ましくは0.5~3重量部用いられる。

本発明の加工性改良剤は、たとえば以下の方法で製造することができる。まず、モノマー混合物を適当な媒体、乳化剤、前記連鎖移動剤および／または前記重合開始剤などの存在下で乳化重合させる。前記乳化重合で使用される媒体は、通常、水である。

本発明の加工性改良剤は1段重合体であってもよく、または2段および3段重合体などの多段重合体であってもよい。

前記乳化剤としては、公知のものが使用される。たとえば、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルリン酸エステル塩、スルホコハク酸ジエステル塩などのアニオン性界面活性剤や、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステルなどの非イオン性界面活性剤などがあげられる。

前記連鎖移動剤としては、前記アルキル基の炭素数が4～20個であるアルキルエステル基を有するメルカプタンが用いられる。

前記重合開始剤としては、前記ターシャリーブチルパーオキシ基を有する有機過酸化物と還元剤との組合せによるレドックス型の重合開始剤として用いられることが多い。必要に応じて一般的な有機過酸化物を併用することができる。

前記重合反応時の温度や時間などにとくに限定はなく、通常温度、時間が採用でき、目的とする分子量、粒子径になるように適宜調整すればよい。

本発明の加工性改良剤は、通常の方法にしたがって熱可塑性樹脂に混合することにより、本発明の熱可塑性樹脂組成物が得られる。

前記熱可塑性樹脂と前記加工性改良剤との混合割合は幅広く採用できるが、前記熱可塑性樹脂100重量部に対して、前記加工性改良剤0.1～20重量部が好ましく、0.5～3重量部であることがより好ましい。前記加工性改

良剤の量が0.1重量部未満では、効果が充分発現できず、20重量部を超えると、透明性が低下し、フィッシュアイが多くなる傾向がある。

前記熱可塑性樹脂としては、通常の熱可塑性樹脂全てが含まれる。とくに塩化ビニル系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリスチレン、ポリカーボネート、メタクリル樹脂、ABS樹脂などが、高温金属面との剥離性を向上させる点において好ましい。これらのなかでは、塩化ビニル系樹脂が最も好ましい。

前記塩化ビニル系樹脂とは、塩化ビニル単位80～100重量%、塩化ビニルモノマーと共重合可能なその他のモノマー単位0～20重量%からなる重合体である。また、塩化ビニルモノマーと共重合可能なその他のモノマーとしては、たとえば酢酸ビニル、プロピレン、スチレン、アクリル酸エステルなどがあげられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

前記塩化ビニル系樹脂の平均重合度などにはとくに限定はなく、従来から使用されている塩化ビニル系樹脂であれば使用し得る。このような塩化ビニル系樹脂の具体例としては、たとえば、ポリ塩化ビニル、80重量%以上の塩化ビニルモノマーとその他の共重合可能なモノマー（たとえば、酢酸ビニル、プロピレン、スチレン、アクリル酸エステルなど）との共重合体、後塩素化ポリ塩化ビニルなどがあげられ、少なくとも80重量%以上が塩化ビニルである単独重合体または共重合体、後塩素化ポリ塩化ビニルが含まれる。このように、各モノマーは、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

このようにして得られる本発明の塩化ビニル系樹脂組成物には、実用に際し必要に応じて安定剤、滑剤、耐衝撃強化剤、可塑剤、着色剤、充填剤などを配合して使用してもよい。

前記ポリエステルとしては、ポリエチレンテレフタレートなどがあげられる。また、前記メタクリル樹脂としては、ポリメチルメタクリレートなどがあげられる。

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、加工性に優れ、ブロー成形、インジェクション成形、カレンダー成形、押出成形などの方法で成形することができる。得られた成形体は透明性、光沢、表面の平滑性などの外観や、2次加工性に優れるという特性を有しており、熱可塑性樹脂の加工を要するすべての分野、たとえばフィルム、シート、異型成形体などに用いられる。

以下、実施例および比較例に基づき、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

なお、とくにことわりがない限り、部は全モノマー100重量部に対する重量部を示す。また、実施例中で、BAはブチルアクリレート、EAはエチルアクリレート、2EHAは2-エチルヘキシルアクリレート、Stはスチレン、MMAはメチルメタクリレート、ANはアクリロニトリル、GMAはグリシジルメタクリレート、2HEMAは2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2EHTGは2-エチルヘキシルチオグリコレート、ETOMAはエトキシエチルメタクリレート、GAはグリシジルアクリレート、2HEAは2-ヒドロキシエチルアクリレート、ETOAはエトキシエチルアクリレート、TBHPはターシャリーブチルハイドロパーオキシドを示す。

以下の実施例および比較例で用いた評価方法を以下にまとめて示す。

(重合転化率の測定)

次式により重合転化率を算出した。

$$\text{重合転化率 (\%)} = \frac{\text{(重合生成量 / モノマー仕込量)} \times 100}{1}$$

(ロール剥離性)

ロール剥離性評価としては、ポリ塩化ビニル（カネビニール S1007、鐘淵化学工業（株）製）100部、加工性改良剤1部と、オクチルスズメルカプト系安定剤（TVS #8831、日東化成（株）製）2.0部および滑剤（カルコール 8668、花王（株）製）1.0部、ジオクチルフタレート（DOP）3.0部の混合物を190℃の6インチロールを用いて混練し、10分後のロール表面からの剥離性を比較した。評価は10点法を採用し、以下に示すような基準に基づき、10を剥離特性最高、1を最低とした。

10：ロール表面からシートが剥離可能な状態の持続時間が10分以上である。

5：ロール表面からシートが剥離可能な状態の持続時間が5分以上6分未満である。

1：ロール表面からシートが剥離可能な状態の持続時間が2分未満である。

(透明性)

透明性の評価は、8インチテストロールを用いて170℃で5分間の混練を行ったあと、180℃で15分間加圧プレスし、厚さ3mmのプレス板を作製した。このプレス板の全光線透過率および曇価を、JIS-6714にしたがって積分球式光線透過率測定装置で測定した。全光線透過率は

数字が大きいほど透明性がよいことを示す。曇価は数字が小さいほど透明性がよいことを示す。

実施例 1

攪拌機および冷却器付きの 8 リットル反応容器に、蒸留水 200 部、ジオクチルスルホコハク酸エステルソーダ 1.2 部、エチレンジアミンテトラ酢酸ナトリウム 0.01 部、硫酸第一鉄 7 水塩 0.005 部、ナトリウムホルムアルデヒドハイドロサルファイト 0.5 部を入れた。ついで、容器内を窒素で置換したあと、攪拌しながら反応容器を 60℃ に昇温した。つぎにメチルメタクリレート (MMA) 30 重量%、スチレン (St) 19 重量%、ターシャリーブチルヒドロパーオキシサイド (TBHP) 0.2 部の混合物を 2 時間にわたって連続添加した。添加終了 1 時間後に、St 35 重量%、ブチルアクリレート (BA) 15 重量%、グリシジルメタクリレート (GMA) 1.0 重量%、2-エチルヘキシルチオグリコレート (2EHTG) 1.0 部および TBHP 0.8 部の混合物を 3 時間にわたって連続添加した。添加終了後さらに 1 時間攪拌し、そののち冷却して、ラテックスを得た。重合転化率は 99.4% であった。

得られたラテックスを塩化カルシウム水溶液で塩析凝固させ、90℃ まで昇温熱処理したのちに、遠心脱水機を用いて濾過した。得られた共重合体の脱水ケーキを水洗し、平行流乾燥機により 50℃ で 15 時間乾燥させて白色粉末状の 2 段重合体試料 (1) を得た。得られた試料の重量平均分子量を GPC で測定したところ 7 万であった。得られた試料を用いて前記ロール剥離性評価を行った。結果を表 1 に示す。

実施例 2 ~ 7 および比較例 1 ~ 3

表 1 に示した組成にしたがって、実施例 1 と同様の方法により、試料 (2) ~ (10) を得た。得られた試料を用いて前記ロール剥離性評価を行った。結果を表 1 に示す。

表 1

実施例 番号	試料	重合前混合物の組成（重量％）								連鎖移動剤 （部）	有機過酸化物 （部）	ロール 剥離性	重量平均 分子量	
		1 段目重合体				2 段目重合体								
		MMA	AN	St	BA	EA	2EHA	St	GMA					
実施例 1	(1)	30		19	15				35	1.0	1.0	1.0	10	7万
比較例 1	(2)	30		20	15				35	0	1.0	1.0	4	8万
	" 2	(3)	26		18	13			31	12	1.0	1.0	4	7万
実施例 2	(4)	6		4	80				6	1.0	1.0	1.0	9	8万
" 3	(5)	30		19	11				39	1.0	1.0	1.0	9	7万
" 4	(6)	30		19		15			35	1.0	1.0	1.0	9	7万
" 5	(7)	30		19			15		35	1.0	1.0	1.0	9	7万
" 6	(8)		30	19	15				35	1.0	1.0	1.0	9	8万
" 7	(9)	49			50					1.0	1.0	1.0	8	7万
比較例 3	(10)	30		19	9				41	1.0	1.0	1.0	3	7万

表 1 の結果により、試料(1)および(4)～(9)のようにモノマー混合物の組成が本発明の範囲内である場合には、良好なロール剥離性を有する組成物が得られることがわかる。一方、組成が本発明の範囲外である試料(2)、(3)および(10)を用いた場合には、ロール剥離性が低下していることがわかる。

実施例 8

攪拌機および冷却器付きの反応容器に、蒸留水 200部、ジオクチルスルホコハク酸エステルソーダ 1.2部、エチレンジアミンテトラ酢酸ナトリウム 0.01部、硫酸第一鉄 7 水塩 0.005部、ナトリウムホルムアルデヒドハイドロサルファイト 0.5部を入れた。ついで容器内を窒素で置換したあと、攪拌しながら反応容器を 60℃ に昇温し、MMA 24重量%、St 15重量%、TBHP 0.2部の混合物を 2 時間にわたって連続添加した。添加終了 1 時間後に、St 35重量%、BA 15重量%、GMA 1.0重量%、2EHTG 1.0部および TBHP 0.7部の混合物を 3 時間にわたって連続添加した。添加終了 1 時間後に、MMA 10重量%、TBHP 0.1部の混合物を 30 分間にわたって連続添加した。添加終了後さらに 1 時間攪拌し、そののち冷却して、ラテックスを得た。

重合転化率は 99.5% であった。得られたラテックスを塩化カルシウム水溶液で塩析凝固させ、90℃ まで昇温熱処理したのちに、遠心脱水機を用いて濾過した。得られた共重合体の脱水ケーキを水洗し、平行流乾燥機により 50℃ で 15 時間乾燥させて白色粉末状の 3 段重合体試料(11)を得た。得られた試料の重量平均分子量を GPC で測定したところ 8 万であった。得られた試料を用いて前記

ロール剥離性評価を行った。結果を表 2 に示す。

実施例 9 ～ 14 および比較例 4 ～ 6

表 2 に示した組成にしたがって、実施例 8 と同様の方法により、試料 (12) ～ (20) を得た。得られた試料を用いて前記ロール剥離性評価を行った。結果を表 2 に示す。

表 2 の結果より、試料 (11) および (14) ～ (19) のようにモノマー混合物の組成が本発明の範囲内である場合には、良好なロール剥離性を有する組成物が得られることがわかる。一方、組成が本発明の範囲外である試料 (12)、(13) および (20) を用いた場合には、ロール剥離性が低下していることがわかる。

表 2

実施例 番号	試料	重合前混合物の組成 (重量 %)										連鎖移動剤 (部)	有機過酸化物 (部)	ローレル 剥離性	重量平均 分子量
		1 段目重合体			2 段目重合体				3 段目重合体						
		MMA	AN	St	BA	EA	2EHA	St	GMA	MMA	AN				
実施例8	(11)	24		15	15			35	1.0	10		1.0	1.0	10	8万
比較例4	(12)	24		16	15			35	0	10		1.0	1.0	4	8万
" 5	(13)	21		14	13			31	12	9		1.0	1.0	4	9万
実施例9	(14)	6		4	83			6	1.0	3		1.0	1.0	9	8万
" 10	(15)	23		15	11			39	1.0	12		1.0	1.0	9	8万
" 11	(16)	24		15		15		35	1.0	10		1.0	1.0	9	8万
" 12	(17)	24		15			15	35	1.0	10		1.0	1.0	9	8万
" 13	(18)		24	15	15			35	1.0		10	1.0	1.0	9	9万
" 14	(19)	39			50				1.0	10		1.0	1.0	8	8万
比較例6	(20)	24		15	9			41	1.0	10		1.0	1.0	3	8万

実施例 15 ～ 22

実施例 8 で使用した GMA 以外の全モノマーを 100 重量部とし、それに対して表 3 に示す各モノマーを、それぞれの配合量(部)で使用し、実施例 8 と同様の方法によって試料(21)～(28)を得た。得られた試料を用いて前記ロール剥離性評価を行った。結果を表 3 に示す。

表 3 の結果より、試料(11)および(21)～(28)のようにエステル結合のほかに酸素原子を有する(メタ)アクリレート種を使用し、その量が本発明の範囲内である場合には、良好なロール剥離性を有する組成物が得られることがわかる。

表 3

実施例 番号	試料	モノマー		ロール 剥離性	重量平均 分子量
		種類	量 (部)		
実施例 8	(11)	GMA	1.0	10	8万
" 15	(21)	2HEMA	1.0	10	9万
" 16	(22)	ETOMA	1.0	10	8万
" 17	(23)	GA	1.0	10	8万
" 18	(24)	2HEA	1.0	10	8万
" 19	(25)	ETOA	1.0	10	9万
" 20	(26)	{GMA 2HEA	0.5 0.5	10	8万
" 21	(27)	GMA	0.3	8	8万
" 22	(28)	GMA	3.0	9	8万
比較例 4	(12)	GMA	0	4	8万
" 5	(13)	GMA	12	4	9万

実施例 23 ～ 26 および比較例 7 ～ 11

2EHTG 1.0部を表4に示す化合物に置き換えた以外は、実施例8と同様の方法により試料(29)～(37)を得た。得られた試料を用いて前記ロール剥離性評価を行った。結果を表4に示す。

表4の結果より、試料(11)、(29)、(30)および(32)、(33)のように、特定の連鎖移動剤種を使用し、その量が本発明の範囲内である場合には、良好なロール剥離性を有する組成物が得られることがわかる。一方、特定の連鎖移動剤種を使用しない、またはその量が本発明の範囲外である試料(31)および(34)～(37)を用いた場合には、ロール剥離性が低下していることがわかる。

表 4

実施例 番号	試料	連鎖移動剤		ロール 剥離性	重量平均 分子量
		種類	量(部)		
実施例 8	(11)	2 EHTG	1.0	10	8万
" 23	(29)	2 EHTG	0.5	9	13万
" 24	(30)	2 EHTG	3.0	9	6万
比較例 7	(31)	2 EHTG	0	4	21万
実施例 25	(32)	2-エチルヘキシル-β-メルカプトプロピオネート	1.0	10	8万
" 26	(33)	{ 2 EHTG 2-エチルヘキシル-β-メルカプトプロピオネート	0.5 0.5	10	8万
比較例 8	(34)	ターシャリードデシルメルカプタン	1.0	5	8万
" 9	(35)	ノルマルドデシルメルカプタン	1.0	5	8万
" 10	(36)	ノルマルオクタシルメルカプタン	1.0	5	8万
" 11	(37)	チオグリコール酸	1.0	4	8万

実施例 27 ～ 29 および比較例 12 ～ 15

TBHP 1.0部を表5に示す化合物に置き換えた以外は、実施例8と同様の方法により試料(38)～(44)を得た。得られた試料を用いて前記ロール剥離性評価を行った。結果を表5に示す。

表5の結果により、試料(11)、(38)～(40)のようにターシャリーブチルパーオキシ基を有する有機過酸化物種を使用し、その量が本発明の範囲内である場合には、良好なロール剥離性を有する組成物が得られることがわかる。

一方、ターシャリーブチルパーオキシ基を有する有機過酸化物種を使用しない、またはその量が本発明の範囲外である試料(41)～(44)を用いた場合には、ロール剥離性が低下することがわかる。

表 5

実施例 番号	試料	有機過酸化物		ロール 剥離性	重量平均 分子量
		種 類	量 (部)		
実施例 8	(11)	TBHP	1.0	10	8万
" 27	(38)	TBHP	0.3	9	1 8万
" 28	(39)	ジターシャリーブチルパーオキシサイド	1.0	10	8万
" 29	(40)	{ TBHP	0.5	10	8万
		{ジターシャリーブチルパーオキシサイド	0.5		
比較例 12	(41)	パラメタンハイドロパーオキシサイド	1.0	6	8万
" 13	(42)	クメンハイドロパーオキシサイド	1.0	5	8万
" 14	(43)	ベンゾイルパーオキシサイド	1.0	5	8万
" 15	(44)	{ TBHP	0.05	6	8万
		{クメンハイドロパーオキシサイド	1.0		

実施例 30 ～ 32 および比較例 16、17

実施例 8 で得られた試料 (11) を、表 6 に示した組成割合で塩化ビニル系樹脂とブレンドし、前記透明性およびロール剥離性評価を行った。結果を表 6 に示す。

表 6 の結果により、添加量が本発明の範囲内である場合には、良好な透明性、ロール剥離性を有する組成物が得られることがわかる。

表 6

実施例 番号	ポリ塩化 ビニル (部)	重合体 (11) (部)	安定剤 (部)	滑剤 (部)	DOP (部)	透明性		ロール 剥離性
						透過率 (%)	曇価 (%)	
実施例30	100	1.0	2.0	1.0	3.0	84.2	20.8	10
" 31	100	0.3	2.0	1.0	3.0	84.8	20.8	7
" 32	100	1.5	2.0	1.0	3.0	80.8	21.2	8
比較例16	100	0	2.0	1.0	3.0	86.0	20.6	1
" 17	100	2.5	2.0	1.0	3.0	73.7	28.1	3

実施例 33 ～ 40 および 比較例 18 ～ 25

実施例 8 で得られた試料 (11) を、表 7 に示す組成割合で、熱可塑性樹脂、ポリ塩化ビニルおよびほかの熱可塑性樹脂の混合物とブレンドし、前記ロール剥離性評価を行った。結果を表 7 に示す。

表 7 の 結 果 よ り、 添 加 量 が 本 発 明 の 範 囲 内 で あ る 場 合
に は、 良 好 な ロ ー ル 剥 離 性 を 有 す る 熱 可 塑 性 樹 脂 組 成 物
が 得 ら れ る こ と が わ か る。 な お、 実 施 例 30、 33、 40 お よ
び 比 較 例 16、 18、 25 で は オ ク チ ル ス ズ メ ル カ プ ト 系 安 定
剤 (TVS # 8831、 日 東 化 成 (株) 製) 2.0 部 お よ び 滑 剤 (カ
ル コ ー ル 8668、 花 王 (株) 製) 1.0 部、 DOP 3.0 部 が 添
加 さ れ て い る。

な お、 表 中、 PVC は ポ リ 塩 化 ビ ニ ル、 CPVC は 後 塩 素
化 塩 化 ビ ニ ル、 PP は ポ リ プ ロ ピ レ ン、 PET は ポ リ エ チ レ
ン テ レ フ タ レ ー ト、 PC は ポ リ カ ー ボ ネ ー ト、 PS は ポ リ
ス チ レ ン、 PMMA は ポ リ メ チ ル メ タ ク リ レ ー ト、 ABS は
ABS 樹 脂 を 示 す。

表 7

実施例 番号	塩化ビニル系樹脂(部)		熱可塑性樹脂(部)						重合体 (11) (部)	ロール 剥離性
	PVC	CPVC	PP	PET	PC	PS	PMMA	ABS		
実施例30	100								1.0	10
" 33		100							1.0	9
" 34			100						1.0	9
" 35				100					1.0	9
" 36					100				1.0	9
" 37						100			1.0	9
" 38							100		1.0	9
" 39								100	1.0	10
" 40	70							30	1.0	10
比較例16	100								0	1
" 18		100							0	1
" 19			100						0	1
" 20				100					0	1
" 21					100				0	1
" 22						100			0	1
" 23							100		0	1
" 24								100	0	1
" 25	70							30	0	1

実施例 4 1

2EHTG 1.0部をターシャリードデシルメルカプタン (TDM) 1.0部に置き換えた以外は、実施例1と同様の方法により試料(45)を得た。重合転化率は99.6%であった。得られた試料の重量平均分子量をGPCで測定した

ところ、7万であった。

得られた試料を用いて前記ロール剥離性評価を行った。
結果を表8に示す。

実施例42～49および比較例26～29

表8に示す組成にしたがって、実施例41と同様の方法により、試料(46)～(57)を得た。

得られた試料を用いて前記ロール剥離性評価を行った。
結果を表8に示す。

表8の結果より、試料(45)～(47)および(51)～(56)のように、モノマー混合物の組成が本発明の範囲内である場合には、良好なロール剥離性を有する組成物が得られる。一方、組成が本発明の範囲外である試料(48)～(50)および(57)を用いた場合には、ロール剥離性が低下していることがわかる。

表 8

実施例 番号	試料	重合前混合物の組成（重量％）										連鎖移動剤 （部）	有機過酸化物 （部）	ロール 剥離性	重量平均 分子量
		1 段目重合体					2 段目重合体								
		MMA	AN	St	BA	EA	2EHA	St	GMA	TBHP					
実施例4 1	(45)	30		19	15			35	1.0	1.0	1.0	1.0	10	7万	
" 4 2	(46)	30		19	15			35	1.0	0.2	1.0	1.0	9	15万	
" 4 3	(47)	30		19	15			35	1.0	0	1.0	1.0	7	21万	
比較例2 6	(48)	30		20	15			35	0	1.0	1.0	1.0	4	7万	
" 2 7	(49)	30		20	15			35	0	0	1.0	1.0	3	21万	
" 2 8	(50)	26		18	13			31	12	1.0	1.0	1.0	4	7万	
実施例4 4	(51)	6		4	83			6	1.0	1.0	1.0	1.0	8	7万	
" 4 5	(52)	30		19	11			39	1.0	1.0	1.0	1.0	8	7万	
" 4 6	(53)	30		19		15		35	1.0	1.0	1.0	1.0	8	7万	
" 4 7	(54)	30		19			15	35	1.0	1.0	1.0	1.0	8	8万	
" 4 8	(55)		30	19	15			35	1.0	1.0	1.0	1.0	8	8万	
" 4 9	(56)	49			50				1.0	1.0	1.0	1.0	8	8万	
比較例2 9	(57)	30		19	8			42	1.0	1.0	1.0	1.0	2	7万	

実施例 50

2EHTG 1.0部をTDM 1.0部に置き換えた以外は、実施例1と同様の方法により試料(58)を得た。重合転化率は99.7%であった。得られた試料の重量平均分子量をGPCで測定したところ、9万であった。

得られた試料を用いて前記ロール剥離性評価を行った。結果を表9に示す。

実施例 51～58 および比較例 30～33

表9に示す組成にしたがって、実施例50と同様の方法により、試料(59)～(70)を得た。得られた試料を用いてロール剥離性評価を行った。結果を表9に示す。

表9の結果より、試料(58)～(60)および(64)～(69)のように、モノマー混合物の組成が本発明の範囲内である場合には、良好なロール剥離性を有する組成物が得られた。一方、組成が本発明の範囲外である試料(61)～(63)および(70)を用いた場合には、ロール剥離性が低下していることがわかる。

表 9

実施例 番号	試料	重合前混合物の組成（重量％）											連鎖 移動剤 （部）	有機 過酸化物 （部）	ロール 剥離性	重量 平均 分子量
		1 段目重合体			2 段目重合体				3 段目重合体							
		MMA	AN	St	BA	EA	2EHA	St	GMA	MMA	AN					
実施例50	(58)	24		15	15			35	1.0	10			1.0	1.0	10	9万
" 51	(59)	24		15	15			35	1.0	10			0.2	1.0	9	15万
" 52	(60)	24		15	15			35	1.0	10			0	1.0	7	20万
比較例30	(61)	24		16	15			35	0	10			1.0	1.0	4	9万
" 31	(62)	24		16	15			35	0	10			0	1.0	3	21万
" 32	(63)	21		14	13			31	12	9			1.0	1.0	4	8万
実施例53	(64)	6		4	83			6	1.0	3			1.0	1.0	8	8万
" 54	(65)	23		15	11			39	1.0	12			1.0	1.0	9	9万
" 55	(66)	24		15		15		35	1.0	10			1.0	1.0	8	9万
" 56	(67)	24		15			15	35	1.0	10			1.0	1.0	8	8万
" 57	(68)		24	15	15			35	1.0		10		1.0	1.0	8	9万
" 58	(69)	39			50				1.0	10			1.0	1.0	8	8万
比較例33	(70)	24		15	8			42	1.0	10			1.0	1.0	2	8万

実施例 59 ～ 66

実施例 50 で使用した GMA 以外の全モノマーを 100 重量部とし、それに対して表 3 に示す各モノマーをそれぞれの配合量（重量部）で使用し、実施例 50 と同様の方法により試料（71）～（78）を得た。得られた試料を用いて前記ロール剥離性評価を行った。結果を表 10 に示す。

表 10 の結果より、試料（58）および（71）～（78）のようにエステル結合のほかに酸素原子を有する（メタ）アクリレート種を使用し、その量が本発明の範囲内である場合には、良好なロール剥離性を有する組成物が得られることがわかる。

表 10

実施例 番号	試料	モノマー		ロール 剥離性	重量平均 分子量
		種類	量（部）		
実施例 50	(58)	GMA	1.0	10	9 万
" 59	(71)	2HEMA	1.0	10	8 万
" 60	(72)	ETOMA	1.0	10	8 万
" 61	(73)	GA	1.0	10	8 万
" 62	(74)	2HEA	1.0	10	8 万
" 63	(75)	ETOA	1.0	10	9 万
" 64	(76)	{ GMA 2HEA	0.5 0.5	10	9 万
" 65	(77)	GMA	0.3	8	8 万
" 66	(78)	GMA	3.0	9	8 万
比較例 30	(61)	GMA	0	4	9 万
" 32	(63)	GMA	12	4	8 万

実施例 67 ～ 69 および比較例 34 ～ 37

TBHP 1.0 部を表 11 に示す重合開始剤に置き換えた以外は、実施例 50 と同様の方法により試料（79）～（85）を得

た。得られた試料を用いて前記ロール剥離性評価を行った。結果を表11に示す。

表11より、試料(79)～(81)のように特定の重合開始剤種を使用し、その量が本発明の範囲内である場合には、良好なロール剥離性を有する組成物が得られた。一方、特定の重合開始剤種を使用せず、その量が本発明の範囲外である試料(82)～(85)を用いた場合には、ロール剥離性が低下していることがわかる。

表 11

実施例 番号	試料	有機過酸化物		ロール 剥離性	重量平均 分子量
		種 類	量 (部)		
実施例50	(58)	TBHP	1. 0	1 0	9 万
" 67	(79)	TBHP	0. 3	9	1 5 万
" 68	(80)	ジターシャリーブチルパーオキシサイド	1. 0	1 0	8 万
" 69	(81)	{ TBHP	0. 5	1 0	9 万
		{ ジターシャリーブチルパーオキシサイド	0. 5		
比較例34	(82)	パラメタンハイドロパーオキシサイド	1. 0	3	8 万
" 35	(83)	クメンハイドロパーオキシサイド	1. 0	3	9 万
" 36	(84)	ベンゾイルパーオキシサイド	1. 0	3	9 万
" 37	(85)	{ TBHP	0. 0 5	3	9 万
		{ クメンハイドロパーオキシサイド	1. 0		

実施例 7 0 ～ 7 2 および 比較例 3 8 ～ 3 9

実施例 50 で得られた試料 (58) を、表 12 に示す組成割合で塩化ビニル系樹脂と混合し、透明性およびロール剥離性評価を行った。結果を表 12 に示す。

表 12 の結果より、添加量が本発明の範囲内である場合には、良好な透明性、ロール剥離性を有する組成物が得られることがわかる。

表 12

実施例 番号	ポリ塩化 ビニル (部)	重合体 (58) (部)	安定剤 (部)	滑剤 (部)	DOP (部)	透明性		ロール 剥離性
						透過率 (%)	曇価 (%)	
実施例70	100	1.0	2.0	1.0	3.0	84.0	21.0	10
" 71	100	0.3	2.0	1.0	3.0	85.4	20.9	7
" 72	100	1.5	2.0	1.0	3.0	81.3	21.3	9
比較例38	100	0	2.0	1.0	3.0	86.0	20.7	1
" 39	100	2.5	2.0	1.0	3.0	72.4	29.8	4

実施例 73 ～ 80 および比較例 40 ～ 47

実施例 50 で得られた試料 (58) を、表 13 に示す組成割合で熱可塑性樹脂およびポリ塩化ビニルとほかの熱可塑性樹脂の混合物と混合し、前記ロール剥離性評価を行った。結果を表 13 に示す。

表 13 の結果より、添加量が本発明の範囲内である場合には、良好なロール剥離性を有する熱可塑性樹脂組成物が得られることがわかる。なお、実施例 70、73、80 および比較例 38、40、47 にはオクチルスズメルカプト系安定剤 (TVS #8831、日東化成(株)製) 2.0 部および滑剤 (カルコール 8668、花王(株)製) 1.0 部、DOP 3.0 部が添加されている。

表 13

実施例 番号	塩化ビニル系樹脂(部)		熱可塑性樹脂(部)						重合体(58) (部)	ロール 剥離性
	PVC	CPVC	PP	PET	PC	PS	PMMA	ABS		
実施例70	100								1.0	10
" 73		100							1.0	9
" 74			100						1.0	9
" 75				100					1.0	9
" 76					100				1.0	9
" 77						100			1.0	9
" 78							100		1.0	9
" 79								100	1.0	10
" 80	70							30	1.0	10
比較例38	100								0	1
" 39		100							0	1
" 40			100						0	1
" 41				100					0	1
" 42					100				0	1
" 43						100			0	1
" 44							100		0	1
" 45								100	0	1
" 46	70							30	0	1

産業上の利用の可能性

本発明の熱可塑性樹脂用加工性改良剤を添加した熱可塑性樹脂組成物は、従来のものと比較して高温金属表面からの剥離性が優れており、長時間の成形加工を可能とする。

請求の範囲

1. 連鎖移動剤としてアルキル基の炭素数が4～20個のアルキルエステル基を有するメルカプタン、および／または重合開始剤としてターシャリーブチルパーオキシ基を有する有機過酸化物を用い、アルキル（メタ）アクリレート、またはアルキル（メタ）アクリレートとこれと共重合可能なほかのビニルモノマーとを重合することにより得られる重量平均分子量1万～30万の熱可塑性樹脂用加工性改良剤。
2. アルキル（メタ）アクリレートとしてエステル結合のほかに酸素原子を有する（メタ）アクリレート0.1～10重量％、ほかのアルキルアクリレート10～99.9重量％、さらに、これらと共重合可能なほかのビニルモノマー0～89.9重量％を重合して得られる請求の範囲第1項記載の熱可塑性樹脂用加工性改良剤。
3. ターシャリーブチルパーオキシ基を有する有機過酸化物の添加量が、全モノマー100重量部に対して0.1～5重量部である請求の範囲第1項記載の熱可塑性樹脂用加工性改良剤。
4. 熱可塑性樹脂100重量部と、請求の範囲第1項記載の熱可塑性樹脂用加工性改良剤0.1～20重量部からなる熱可塑性樹脂組成物。
5. 熱可塑性樹脂が、塩化ビニル系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリスチレン、ポリカーボネート、メタクリル樹脂、またはABS樹脂である請求の範囲第4項記載の熱可塑性樹脂組成物。
6. エステル結合のほかに酸素原子を有する（メタ）ア

クリレートが、エポキシ基含有（メタ）アクリレートである請求の範囲第2項記載の熱可塑性樹脂用加工性改良剤。

7. エステル結合のほかに酸素原子を有する（メタ）アクリレートが、ヒドロキシ基含有（メタ）アクリレートである請求の範囲第2項記載の熱可塑性樹脂用加工性改良剤。
8. エステル結合のほかに酸素原子を有する（メタ）アクリレートが、アルコキシ基含有（メタ）アクリレートである請求の範囲第2項記載の熱可塑性樹脂用加工性改良剤。

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
US Department of Commerce
United States Patent and Trademark
Office, PCT
2011 South Clark Place Room
CP2/5C24
Arlington, VA 22202
ETATS-UNIS D'AMERIQUE
in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 29 November 2000 (29.11.00)	
International application No. PCT/JP00/02435	Applicant's or agent's file reference FP-6571PCT
International filing date (day/month/year) 14 April 2000 (14.04.00)	Priority date (day/month/year) 23 April 1999 (23.04.99)
Applicant SUNAGAWA, Takenobu et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
13 September 2000 (13.09.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was

☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Susumu Kubo Telephone No.: (41-22) 338.83.38
--	--

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference FP-6571PCT	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP00/02435	International filing date (day/month/year) 14 April 2000 (14.04.00)	Priority date (day/month/year) 23 April 1999 (23.04.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08L 101/00, 33/12, C08F 220/28, 2/38, 4/34		
Applicant KANEKA CORPORATION		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>3</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of _____ sheets.</p>
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>

Date of submission of the demand 13 September 2000 (13.09.00)	Date of completion of this report 24 October 2000 (24.10.2000)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/02435

I. Basis of the report

1. With regard to the elements of the international application:*

- ☒ the international application as originally filed
- ☐ the description:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the claims:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the drawings:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/JP00/02435

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-8	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-8	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-8	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

The thermoplastic resin processing aid, and the resin composition containing said processing aid, disclosed in claims 1-8, are neither disclosed in any of the documents cited in the ISR, nor is it considered that they could easily have been conceived of by a person skilled in the art based on said documents.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/02435

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L101/00, C08L33/12, C08F220/28, C08F2/38,
C08F4/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L1/00-101/16, C08F20/28, C08F220/28,
C08F2/38, C08F4/34

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP, 423998, A (SANYO CHEM IND LTD), 24 April, 1991 (24.04.91), Claims & JP, 03-126702, A Claims	1-8
A	JP, 55-62950, A (Kanegafuchi Chem. Ind. Co., Ltd.), 12 May, 1980 (12.05.80), Claims (Family: none)	1-8
A	JP, 1-245004, A (Kyowa Gas Chemical Ind. Co., Ltd.), 29 September, 1989 (29.09.89), Claims (Family: none)	1-8
A	JP, 7-90029, A (Mitsui Toatsu Chemicals Inc.), 04 April, 1995 (04.04.95), Claims (Family: none)	1-8
A	JP, 7-314615, A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 05 December, 1995 (05.12.95), Claims (Family: none)	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
30 May, 2000 (30.05.00)

Date of mailing of the international search report
06 June, 2000 (06.06.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L101/00, C08L33/12, C08F220/28, C08F2/38,
C08F4/34

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L1/00-101/16, C08F20/28, C08F220/28,
C08F2/38, C08F4/34

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	EP, 423998, A (SANYO CHEM IND LT D) 24. 4月. 1991 (24. 04. 91), 特許請求の範囲 & JP, 03-126702, A, 特許請求の範囲	1-8
A	JP, 55-62950, A (鐘淵化学工業株式会社) 12. 5 月. 1980 (12. 05. 80), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30. 05. 00

国際調査報告の発送日

06.06.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤本 保

印

4J

9552

電話番号 03-3581-1101 内線 3495

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 1-245004, A (協和ガス化学工業株式会社) 29. 9月. 1989 (29. 09. 89), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8
A	J P, 7-90029, A (三井東圧化学株式会社) 4. 4月. 1 995 (04. 04. 95), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8
A	J P, 7-314615, A (三菱レイヨン株式会社) 5. 12 月. 1995 (05. 12. 95), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8

PCT

REC'D 06 NOV 2000

WIPO

PCT

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)
(PCT36条及びPCT規則70)

出願人又は代理人 の書類記号 FP-6571PCT	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知(様式PCT/ IPEA/416)を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JPO0/02435	国際出願日 (日.月.年) 14.04.00	優先日 (日.月.年) 23.04.99
国際特許分類(IPC) Int. Cl ¹ C08L101/00, C08L33/12, C08F220/28, C08F2/38, C08F4/34		
出願人(氏名又は名称) 鐘淵化学工業株式会社		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条(PCT36条)の規定に従い送付する。
2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 3 ページからなる。
- ☐ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)
この附属書類は、全部で ページである。
3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。
- I ☒ 国際予備審査報告の基礎
 - II ☐ 優先権
 - III ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
 - IV ☐ 発明の単一性の欠如
 - V ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
 - VI ☐ ある種の引用文献
 - VII ☐ 国際出願の不備
 - VIII ☐ 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 13.09.00	国際予備審査報告を作成した日 24.10.00	
名称及びあて先 日本国特許庁(IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 藤本 保	4 J 9552
電話番号 03-3581-1101 内線 3495		

THIS PAGE BLANK (USPTO)

I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT 14条)の規定に基づく命令に
 応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。
 PCT規則70.16, 70.17)

☒ 出願時の国際出願書類

- | | | |
|-------------------------------------|----------------|-----------------------|
| <input type="checkbox"/> 明細書 | 第 _____ ページ、 | 出願時に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 明細書 | 第 _____ ページ、 | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 明細書 | 第 _____ ページ、 | 付の書簡と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 請求の範囲 | 第 _____ 項、 | 出願時に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 請求の範囲 | 第 _____ 項、 | PCT 19条の規定に基づき補正されたもの |
| <input type="checkbox"/> 請求の範囲 | 第 _____ 項、 | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 請求の範囲 | 第 _____ 項、 | 付の書簡と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 図面 | 第 _____ ページ/図、 | 出願時に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 図面 | 第 _____ ページ/図、 | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 図面 | 第 _____ ページ/図、 | 付の書簡と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 明細書の配列表の部分 | 第 _____ ページ、 | 出願時に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 明細書の配列表の部分 | 第 _____ ページ、 | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 明細書の配列表の部分 | 第 _____ ページ、 | 付の書簡と共に提出されたもの |

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)という翻訳文の言語
☐ PCT規則48.3(b)という国際公開の言語
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3という翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 _____ ページ
☐ 請求の範囲 第 _____ 項
☐ 図面 図面の第 _____ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条（PCT35条(2)）に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性 (N)	請求の範囲	1 - 8	有
	請求の範囲		無
進歩性 (I S)	請求の範囲	1 - 8	有
	請求の範囲		無
産業上の利用可能性 (I A)	請求の範囲	1 - 8	有
	請求の範囲		無

2. 文献及び説明 (PCT規則70.7)

請求の範囲 1 - 8 の熱可塑性樹脂用加工性改良剤及び該改良剤を含有する樹脂組成物は、国際調査報告で引用したいずれの文献にも記載されておらず、また、該文献から当業者が容易に想到し得たものであるとも認められない。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT

E P



国際調査報告

(法 8 条、法施行規則第40、41条)
[PCT 18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 FP-6571PCT	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP00/02435	国際出願日 (日.月.年) 14.04.00	優先日 (日.月.年) 23.04.99
出願人 (氏名又は名称) 鐘淵化学工業株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条 (PCT 18条) の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

- a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。
☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。
- b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。
☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない (第 I 欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している (第 II 欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。
☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。
☐ 第 III 欄に示されているように、法施行規則第47条 (PCT規則38.2(b)) の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から 1 カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、
 第 _____ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。 ☒ なし
☐ 出願人は図を示さなかった。
☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C08L101/00, C08L33/12, C08F220/28, C08F2/38,
C08F4/34

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C08L1/00-101/16, C08F20/28, C08F220/28,
C08F2/38, C08F4/34

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	EP, 423998, A (SANYO CHEM IND LTD) D) 24. 4月. 1991 (24. 04. 91), 特許請求の範囲 & JP, 03-126702, A, 特許請求の範囲	1-8
A	JP, 55-62950, A (鐘淵化学工業株式会社) 12. 5 月. 1980 (12. 05. 80), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30. 05. 00

国際調査報告の発送日

06.06.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤本 保



4 J

9552

電話番号 03-3581-1101 内線 3495

THIS PAGE BLANK (USPTO)

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 1-245004, A (協和ガス化学工業株式会社) 29. 9月. 1989 (29. 09. 89), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8
A	JP, 7-90029, A (三井東圧化学株式会社) 4. 4月. 1 995 (04. 04. 95), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8
A	JP, 7-314615, A (三菱レイヨン株式会社) 5. 12 月. 1995 (05. 12. 95), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8

THIS PAGE BLANK (USPTO)